



TITLE:

共有給合性半導体の熱膨張と高圧下での格子熱振動スペクトル:I.ダイヤモンド型構造結晶(Si,Ge)

AUTHOR(S):

相馬, 俊信; 松尾, 弘子; 斉藤, 泰昭

CITATION:

相馬, 俊信 ...[et al]. 共有給合性半導体の熱膨張と高圧下での格子熱振動スペクトル:I.ダイヤモンド型構造結晶(Si,Ge). 物性研究 1980, 35(3): 103-114

ISSUE DATE:

1980-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90158>

RIGHT:

共有結合性半導体の熱膨張と高压下での 格子熱振動スペクトル

I. ダイヤモンド型構造結晶 (Si, Ge)

秋田大学・鉱山学部・共通講座 相馬俊信・松尾弘子^{*)}

秋田大学・鉱山学部・電子工学科 斉藤泰昭^{**)}

(1980 年 11 月 4 日受理)

要旨

擬ポテンシャル法に基づく高次の摂動論と局所的 Heine—Abarenkov モデルポテンシャルを用いて、共有結合性結晶 Si, Ge のモード Grüneisen パラメータ、平均の Grüneisen 定数及び高压下での格子振動スペクトルが、理論的に求められる。格子熱振動への圧力効果は、非調和性が本質的な熱膨張と密接な関連をもつが、得られた Grüneisen 定数の温度依存性は、実験値の定性的傾向を反映しているものの、定量的一致は必ずしも良好とは言えない。従って、格子熱振動への圧力効果と熱膨張係数の温度依存性とを統一的に説明するための現象論的モデルが、提案される。このモデルでは、実験的に未知の若干のフォノンモード Grüneisen パラメータを、低温での負の熱膨張及び高温での一定の熱膨張を再現する手続きで決定する。現象論的取扱いから推定される高压下での格子振動スペクトルは、高次の摂動論から求められたものと次の2つの点で、同様の定性的傾向と共通の特徴を示す。1つはゾーン境界付近での横音響フォノンの軟化現象であり、今1つは光学フォノン振動数の大きなずれである。従って、この現象論的取扱いは、格子熱振動への圧力効果を定量的に評価する際には、非常に有効である。

§ 1 序 論

ダイヤモンド型及びジंकブレンド型構造を持つ共有結合性結晶のフォノン分散曲線の詳細なデータは中性子散乱によって得られており、更に近年にはダイヤモンドアンビル高压セルの改良と共にフォノン振動数への圧力効果も漸次研究されている。長波長フォノンに関係づけられる弾性スティフネス定数の実験データは従来から超音波パルス法によって得られており、又その圧力依存性も静水压下での超音波速度の変化から報告されている。これら共有結合性結晶

^{*)} SOMA Toshinobu and MATSUO Hiroko

^{**)} SAITOH Yasuaki

の低温での負の熱膨張が見出されてから¹⁾ 非調和性の効果が実験的にも理論的にも興味ある研究課題となってきた。無次元量としての Grüneisen 定数は線熱膨張係数 α の測定から次の様に決定される。

$$r = \frac{3\alpha B_T \Omega}{C_\Omega} \quad (1)$$

ここで B_T , Ω 及び C_Ω は等温体積弾性率, 結晶の体積及び定積比熱である。高温では α は, ほぼ一定であり, 低温では原子は量子力学的振動子として扱われるので, 温度 T が絶対零度に近づくにつれ α は零になる。 B_T と Ω は T の関数としては変化が弱く, かつ C_Ω は低温領域を除いて α にほぼ比例するので, 結局 r は低温での負の極小値 r_{\min} を有し, 又高温ではほぼ一定値 $r_{h.t.}$ に近づく。

理論的には Grüneisen 定数 r は次なる式で定義されるフォノン振動数 ω_i を持つ i モード Grüneisen パラメータ r_i を用いて,

$$r_i = - \frac{d(\ln \omega_i)}{d(\ln \Omega)} \quad (2)$$

第一 Brillouin ゾーン内での平均として次の様に与えられる。

$$r = \sum_i r_i C_i / \sum_i C_i \quad (3)$$

ここで C_i は振動数 ω_i を持つ対応する調和振動子の Einstein 比熱関数であり次式で示される。

$$C_i = Nk_B (\hbar\omega_i/k_B T)^2 \exp(-\hbar\omega_i/k_B T) / (1 - \exp(-\hbar\omega_i/k_B T))^2 \quad (4)$$

(3)式で与えられる平均の Grüneisen 定数 r がある低温領域で負になるということは, 多くのフォノンモードの中で少なくともある種のモードに対する Grüneisen パラメータ r_i が負になることを意味し, 同時にそのモードは小さい振動数を持つ横音響 (TA) モードであり, かつそれは第一 Brillouin 帯のほとんどにわたって負であろうと推定される (実際ゾーン境界での負の r_{TA} は後述する様に観測されている)。さらに負の r_{TA} は圧縮下での結晶格子の堅固さに対する減少を意味し, これら結晶がダイヤモンド型又はジंकブレンド型構造から白色錫型又は NaCl 型構造へ圧力誘起の 1 次相転移を示す²⁾ こととも関連している。

固体電子論に基づく格子振動に対する微視的理論は単純金属に対して幅広く研究され, 多くの成功を収めて来た。これらの結晶では擬ポテンシャルについてのいわゆる 2 次の摂動論が採用されている。しかしながら, この取り扱いは大きな擬ポテンシャルを持つ共有結合性結晶に対しては, 高次の摂動項への拡張なしには適用出来ない。従って剛体イオンモデル, 殻モデル,

結合力モデル等の現象論的取扱いが共有結合性結晶の格子振動に対して従来適用されて来ており、又これら半導体の熱膨張についての研究³⁻⁷⁾も行なわれている。しかし、これらの取扱いでは、フォノン振動数の観測データを何とか再現出来ただけで、それらへの圧力効果と熱膨張係数との一貫した振舞いを調べるまでには到底達してはいない。固体電子論に基づく第一原理からは石田⁸⁾がSiに対してフォノン分散曲線と熱膨張係数の温度依存性の実験値を再現することに成功している。彼は Phillips によって提唱された共有結合電荷モデル⁹⁾を採用し、共有結合電荷自身とその体積依存性をパラメータとして導入した。しかし、彼はモード Grüneisen パラメータ則ちフォノン振動数及び弾性スティフネス定数の圧力依存性のデータに注意を払わなかった。それらの計算値と実験データの一致は非常に乏しいものである。

我々は、以前共有結合性結晶に対して等方的エネルギー間隙モデルを用いて、共有結合効果に相当する3次と4次の摂動項を含む高次の摂動論を提案し、ダイヤモンド型構造を持つⅣ族結晶の格子振動に適用した^{10, 11)}。フォノン分散曲線の実験値との一致は不十分であったが、後にモデル擬ポテンシャルとして最も単純化されたAshcroft型から進んで局所的Heine—Abarenkov型ポテンシャルを導入する¹²⁾ことによってⅣ族結晶の格子振動スペクトルの実験データへの一致はかなり改善された¹³⁾。第2節では、この局所的Heine—Abarenkovポテンシャルと高次の摂動論を用いて、第一原理からモード Grüneisen パラメータ、平均の Grüneisen 定数の温度依存性及び圧縮下での格子熱振動スペクトルを求める。第3節では、格子熱振動への圧力効果と熱膨張係数の温度依存性を、定量的に一貫して説明する立場での現象論的モデルが提案される。

§ 2 高次の摂動論による取扱い

§ 2.1 格子振動の定式化

ダイヤモンド型構造を持つⅣ族半導体での波動ベクトル \mathbf{q} を持つ格子振動の分散曲線 $\omega(\mathbf{q})$ を決定するためには、次の様な6行6列の永年方程式を解く必要がある。

$$\| D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) - \omega(\mathbf{q})^2 M \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} \| = 0 \quad (5)$$

ここで、 M はイオンの質量、 $s, s' = 1, 2$ は単位構造内の同種の2つのイオン、 $\alpha, \beta = (x, y, z)$ は、デカルト座標の成分を示す。ダイナミカル行列 $D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ は力定数テンソル $\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$ を用いて次の様に与えられる。

$$D_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{h}} \varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}) \quad (6)$$

ここで、 \mathbf{h} はイオン間ベクトルである。高次の摂動論では、力定数テンソルは大別して2つの

寄与から成り，次式で示される¹⁰⁾。

$$\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) = \varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})^0 + \Delta \varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) \quad (7)$$

(7)式で $\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})^0$ は通常の単純金属での2次の摂動論に対応して，イオンの対なる2体間力を表わす。一方， $\Delta \varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$ は共有結合に特徴的な3次と4次の摂動項に相当するイオン間の3体及び4体力を与える。格子振動への圧力効果を調べる前に，力定数テンソル $\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h})$ の体積微係数を求める。

§ 2.2 2体力からの寄与

まず，イオン間の直接の Coulomb 力 $Z^2 e^2/h$ (電荷 $Z=4$) を考える。力定数は力の2次微係数として定義されるので，Coulomb 力定数 $\varphi_{ss'}^{(i)\alpha\beta}(\mathbf{h})$ は次の様に与えられる。

$$\varphi_{ss'}^{(i)\alpha\beta}(\mathbf{h}) = \frac{Z^2 e^2}{h^3} \left(\frac{3 h_\alpha h_\beta}{h^2} - \delta_{\alpha,\beta} \right) \quad (8)$$

(8)式から，Coulomb 力定数の格子定数 ($=a$) 微係数 $d\varphi^{(i)}/da$ は，即ちに次式の様に書き下せる。

$$\frac{d\varphi^{(i)}}{da} = -\frac{3}{a} \varphi^{(i)} \quad (9)$$

次に，価電子がイオンの影響を受けて一様な分布からずれることから生ずるイオン間の間接的力定数 $\varphi_{ss'}^{(2)\alpha\beta}(\mathbf{h})$ を考える。この項は次式で与えられるが，擬ポテンシャル $V_b(q)$ 及び誘電関数 $\epsilon(q)$ ，偏極部分 $\Pi(q)$ の詳細については，以前の研究^{10,12)} を参照されたい。

$$\varphi_{ss'}^{(2)\alpha\beta}(\mathbf{h}) = -\sum_{\mathbf{q}} \frac{V_b(q)^2}{N} \frac{\Pi(q)}{\epsilon(q)} q_\alpha q_\beta \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}) \quad (10)$$

(10)式の格子定数微係数 $d\varphi^{(2)}/da$ は，Coulomb 類似力による主たる寄与 $I_1 = -3\varphi^{(2)}/a$ の他に，2つの余分の寄与を含んでいる。それらの1つは，擬ポテンシャルの詳細によるもので，(10)式の積分の中に次の因子 I_2 を含むものである。

$$I_2 = \frac{d}{da} \left\{ \frac{\Omega q^2}{4\pi e^2} V_b(q) \right\}^2 \quad (11)$$

他の1つは誘電関数の詳細によるもので，やはり(10式の積分の中に，次の因子 I_3 を含むものである。

$$I_3 = \frac{d}{da} \left\{ \frac{4\pi Z e^2}{\Omega q^2} \frac{\Pi(q)}{\epsilon(q)} \right\} \quad (12)$$

実際の数値計算で第1近接間力定数を除いて、後の2つからの寄与は非常に小さいことが得られる。

§ 2.3 3体及び4体力からの寄与

3体及び4体力定数 $\Delta\varphi$ は次の様に与えられる¹⁰⁾。

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{ss'}^{\alpha\beta}(\mathbf{h}) = & \frac{1}{NE_F} \sum_{\mathbf{Q}}^{\{220\}} W_{\text{eff}}(\mathbf{Q}) \times \sum_{\mathbf{q}} \frac{V_s(|\mathbf{Q}-\mathbf{q}|) V_s(\mathbf{q})}{(\mathbf{Q}/2)^2 - (\mathbf{Q}/2 - \mathbf{q})^2} \\ & \times \{(\mathbf{Q}-\mathbf{q})_{\alpha} q_{\beta} + q_{\alpha} (\mathbf{Q}-\mathbf{q})_{\beta}\} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}) \end{aligned} \quad (13)$$

ここで $V_s(\mathbf{q}) = V_b(\mathbf{q})/\epsilon(\mathbf{q})$ は遮蔽された擬ポテンシャル、 E_F は Fermi エネルギー、 $W_{\text{eff}}(\mathbf{Q})$ は有効擬ポテンシャル Fourier 成分と呼ばれるもので、構造因子 $S(\mathbf{Q})$ を用いて次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} W_{\text{eff}}(\mathbf{Q}) = & S(\mathbf{Q}) V_s(\mathbf{Q}) \\ & + \sum_{\mathbf{Q}', \mathbf{Q}-\mathbf{Q}'=\{111\}} \frac{S(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}') V_s(|\mathbf{Q}-\mathbf{Q}'|) S(\mathbf{Q}') V_s(\mathbf{Q}')}{(\mathbf{Q}/2)^2 - (\mathbf{Q}/2 - \mathbf{Q}')^2} \end{aligned} \quad (14)$$

この項の格子定数微係数 $d\Delta\varphi/da$ を考えると、(14)式の $W_{\text{eff}}(\mathbf{Q})$ の主なる寄与から次の J_1 を得る。

$$J_1 \propto \frac{d}{da} \left\{ \frac{1}{\epsilon(111)^2} \right\} = \frac{1}{\epsilon(111)^2} \left(\frac{1}{\epsilon(111)} - 1 \right) \frac{2}{a} \quad (15)$$

(13)式の積分の中では、誘導関数 $\epsilon(\mathbf{q})$ と $\epsilon(|\mathbf{Q}-\mathbf{q}|)$ の格子定数依存性が重要となり、積分の中に次なる因子 J_2 を余分に含むことになる。

$$J_2 = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} - 1 + \frac{1}{\epsilon(|\mathbf{Q}-\mathbf{q}|)} - 1 \quad (16)$$

積分領域では $\mathbf{q}=0$ と $\mathbf{q}=\mathbf{Q}=\{220\}$ の近傍の寄与が重要となるから、これらの領域では共通の因子として、 $J_2 \simeq -1$ を荒っぽく見積ることが出来る。結果として、3体及び4体力定数への格子定数微係数として、次の様な近似式を評価出来る。

$$\frac{d \Delta \varphi}{d a} \simeq \frac{1}{a} \left\{ 2 \left(\frac{1}{\varepsilon(111)} - 1 \right) - 1 \right\} \Delta \varphi \simeq - \frac{2}{a} \Delta \varphi \quad (17)$$

実際の数値計算において、この近似式は第1近接間力定数を除いて良い近似であることが確かめられる。

§ 2.4 モード Grüneisen パラメータ

(6)式のダイナミカル行列は、力定数と \mathbf{q} 依存性を持つ位相因子との積の一次結合として表わされているので、(2)式のモード Grüneisen パラメータの表式を次の様に変形したものをを用いると都合がよい。

$$r(\mathbf{q}) = - \frac{a}{6 M \omega(\mathbf{q})^2} \frac{d [M \omega(\mathbf{q})^2]}{d a} \quad (18)$$

我々のモデルで、Si と Ge に対して得られたモード Grüneisen パラメータを [100], [110], [111] 方向に対して Fig. 1 及び Fig. 2 に示す。図中の点は次節で与えられるフォノン振動数及び弾性スティフネス定数の圧力微係数から得られた実験値を示す (● TO, ▲ LA, ○ TA, ● TA1, □ TA2)。この図から、Si, Ge とともに光学及び縦音響モードに対するモード Grüneisen

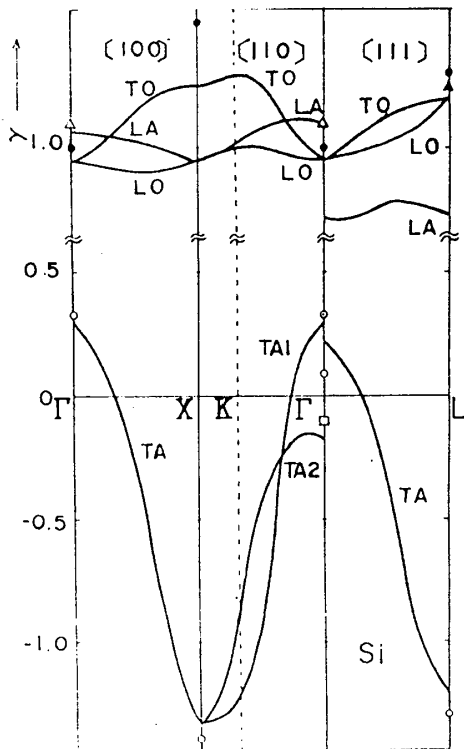


Fig. 1

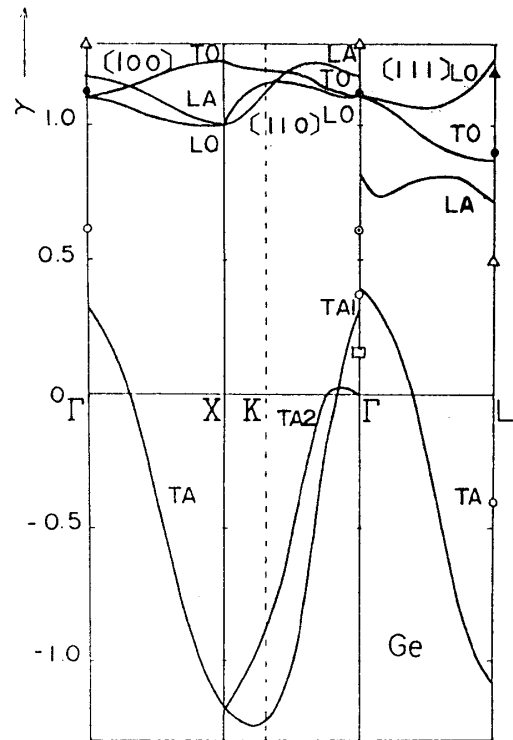


Fig. 2

パラメータの変化は小さいこと、又横音響モード Grüneisen パラメータは広い範囲で負であることが理解できる。

§ 2.5 Grüneisen 定数の温度依存性

Fig. 1 及び Fig. 2 のモード Grüneisen パラメータ $\gamma(q)$ を用いて、(3)式に従って平均の Grüneisen パラメータ $\gamma(T)$ を求めた結果を、Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。(3)式の数値計算を実行する際に、平均操作は立方晶系での対称性の良い $[100]$, $[110]$, $[111]$, の3つの方向について、モードの縮退度を含めた重みつきでなされた。一般にこの種の計算では、この平均操作は汎用されており、又得られた計算結果の精度は問題とならない。図中の点では、熱膨張係数の温度依存性の実験データ^{1,14)}に比熱¹⁵⁾、体積弾性率、体積を加味して得られた実験値である。図から、Siでは低温の極小の深さが浅く、又Geでは高温での熱膨張が再現出来ない難点はあるが、一応低温での負の熱膨張という定性的特徴を表わしていることがわかる。

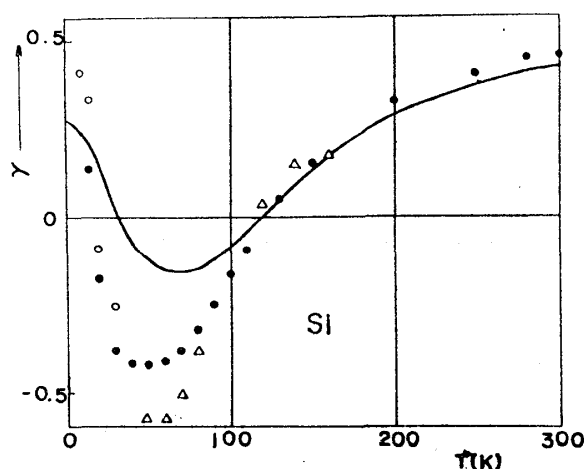


Fig. 3

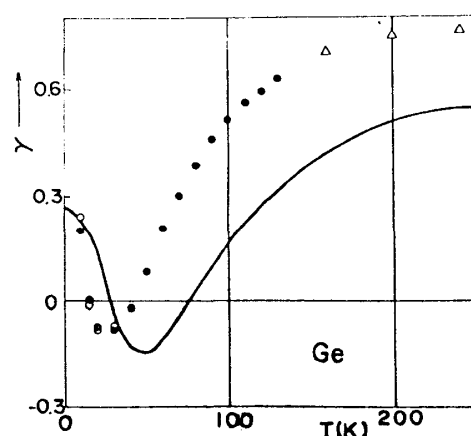


Fig. 4

§ 2.6 高圧下での格子振動スペクトル

この節の終わりに、§ 2.1 の定式化に従いフォノン分散曲線 $\omega(q)$ を、圧縮された体積 $\mathcal{Q}/\mathcal{Q}_0$ (\mathcal{Q}_0 は大気圧での結晶体積) に対して、直接的に数値計算を試みる。Si 及び Ge の共有結合—金属結合転移圧力 130 kbar¹⁶⁾ 及び 110 kbar¹⁷⁾ での得られたフォノン分散曲線を、Fig. 5 及び Fig. 6 の実線で示す。図中の破線は、大気圧での対応するもの¹³⁾を示す。又、圧力スケールへの変換は、Si, Ge に対する以前の圧力—体積関係、則ち状態方程式の結果¹⁸⁾によってなされた。ゾーン境界付近での横音響モードの軟化及び光学フォノン振動数の大きなずれ等の特徴が、理解できる。以上、この節での第一原理からの高次の摂動論の取扱いでは、フォノン振動数、弾性スティフネス定数及びそれらの圧力効果、更に熱膨張係数の温度依存性のいずれに対しても、実験データへの適合パラメータを導入していないにもかかわらず、それらの定性的特

徴をよく再現している点が注目される。

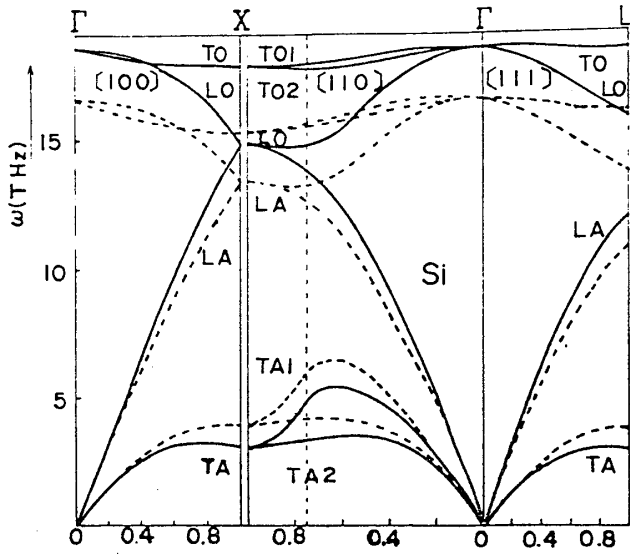


Fig. 5

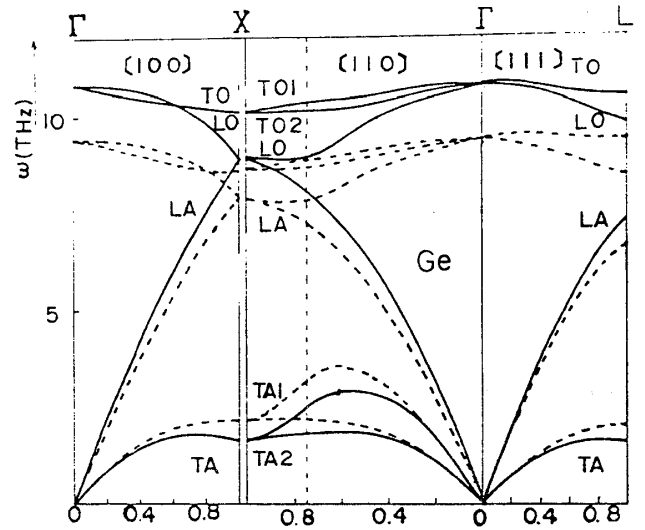


Fig. 6

§ 3 現象論的モデルによる結果と議論

この節では、フォノン振動数と弾性スティフネス定数の実験的な圧力依存性を用いて、SiとGeのモード Grüneisen パラメータに対する簡単化された内挿公式を提案する。まず最初に、 i モードに対するフォノン振動数の圧力微係数を知るならば、(2)式を変形することによって対応する i モード Grüneisen パラメータを次の様に求めることが出来る。

$$r_i = \frac{B_T}{\omega_i} \frac{d\omega_i}{dp} \quad (19)$$

次に長波長極限では、フォノン振動数 ω_i は、弾性波の速度に関係し、又 ω_i^2 は弾性定数 C_j に結びつけられる。従って、[100], [110], [111] の対称性の良い方向に対しては、(2)式を変形することによって次の様な長波長フォノンモード Grüneisen パラメータに対する表式を得る。

$$r_i(q \rightarrow 0) = -\frac{1}{6} + \sum_j b_j \frac{dC_j}{dp} / (2 \sum_j b_j C_j) \quad (20)$$

ここで、 C_j は立方晶系の弾性スティフネス定数 C_{11} , C_{12} , C_{44} を、 b_j は問題とする j モードに対する1次の係数を示す。Si, Geのラマンモード、ゾーン境界でのいくつかのモードのフォノン振動数の圧力微係数¹⁹⁻²¹⁾ 及び長波長フォノンの弾性スティフネス定数の圧力微係数²²⁾ から得られたモード Grüneisen パラメータを、Table I に示す。ゾーン中心とゾーン境界の間の中間領域では、最も簡単化された次なる1次の内挿公式を採用して、Grüneisen パラメータ

Table I

Γ	Si	Ge	L	Si	Ge
$r_{TO} (=r_{LO})$	1.00 ± 0.06	1.12 ± 0.02	r_{TO}	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.1
$r_{LA} [1,0,0]$	1.110	1.301	r_{LO}	(2.0)	1.2 ± 0.2
$r_{TA} [1,0,0]$	0.325	0.612	r_{LA}	(1.5)	0.5 ± 0.1
$r_{LA} [1,1,0]$	1.106	1.294	r_{TA}	-1.3 ± 0.3	-0.4 ± 0.3
$r_{TA1} [1,1,0]$	0.325	0.612	X		
$r_{TA2} [1,1,0]$	-0.099	0.161	r_{TO}	1.5 ± 0.1	(2.2)
$r_{LA} [1,1,1]$	1.105	1.292	$r_{LO} (=r_{LA})$	(1.7)	(1.8)
$r_{TA} [1,1,1]$	0.086	0.367	r_{TA}	-1.4 ± 0.3	(-1.8 ± 0.2)

$r_i(q)$ を決定する。

$$r_i(q) = [r_i(q_{\max.}) - r_i(q \rightarrow 0)] \frac{q}{q_{\max.}} + r_i(q \rightarrow 0) \quad (21)$$

実際に、第2節の Fig. 1 及び Fig. 2 で求められた $r_i(q)$ は、 q の単調関数でほぼ近似出来ることを支持している。この簡単化されたモード Grüneisen パラメータ $r_i(q)$ を用いて、(3)式に従って第2節と同様に、第1 Brillouin ゾーン内の [100], [110], [111] 方向について平均を行なって、Grüneisen 定数の温度依存性 $r(T)$ を計算する。ただし、第2節と異なってフォノン振動数 ω_i としては、中性子散乱による実験値²³⁻²⁵⁾を用いる。

Table I に見られる様に、フォノン振動数の圧力依存性についての実験データは、いくつかのモードについて報告されていない。それらは Si に対する L 点での LO, LA モード、及び X 点での LO (= LA) モード、Ge に対する X 点での TO, LO, TA モードである。従って、我々はこの未知のモード Grüneisen 定数をパラメータとして導入し、観測される Grüneisen 定数の温度依存性を、低温での極小 $r_{\min.}$ 及び高温での一定値 $r_{h.t.}$ を再現する様決定することを試みる。低温での負の熱膨張に対しては、小さい振動数と負のモード Grüneisen パラメータを持つ横音響モードの寄与が支配的である。Si に対して、60 K 付近で $r_{\min.}$ は約 -0.41 である。これを再現するためには、横音響モード Grüneisen パラメータの間に、 $r_{TA}^X + r_{TA}^L = -3.3$ なる条件が必要となるが、これは Table I の実験誤差の範囲内の下限値によって満足される。一方、Ge に対しては 40 K 付近に約 -0.10 の $r_{\min.}$ がある。これを再現するための経験的關係式は、 $3r_{TA}^X + 2r_{TA}^L = -6.2$ となり、 r_{TA}^L の実験値 -0.4 ± 0.3 を考慮に入れると未知のパラメータ r_{TA}^X は、 -1.8 ± 0.2 と推定される。次に、高温での熱膨張には大きな振動数を持つ光学モードの寄与が重要となってくる。Ge で

は高温での $r_{r.t.}$ は約 0.75 であり、これを再現するためには、未知のパラメータの間に $r_{TO}^X + r_{LO}^X \simeq 4.0$ なる経験式が必要である。一方 Si の $r_{r.t.}$ は約 0.45 であり、この値の再現には $r_{LO}^X + r_{LO}^L \simeq 3.7$ なる優先条件つきで、 $r_{LO}^X + r_{LO}^L + r_{LA}^L \simeq 5.2$ なる経験式が必要である。代表的なパラメータ (Si に対して $r_{TA}^X = -1.7$, $r_{TA}^L = -1.6$, $r_{LO}^X = 1.7$, $r_{LO}^L = 2.0$, $r_{LA}^L = 1.5$, Ge に対して、 $r_{TA}^X = -1.8$, $r_{TA}^L = -0.4$, $r_{TO}^X = 2.2$, $r_{LO}^X = 1.8$) に対する Grüneisen 定数の温度依存性は、Si 及び Ge に対して各々 Fig. 7 及び Fig. 8 に示される。低温領域から室温に至るまでの広い領域にわたって、実験値との良い一致を見ている。又、Table.1 中の括弧つきのモード Grüneisen パラメータは、このような手続で決定された推定値である。

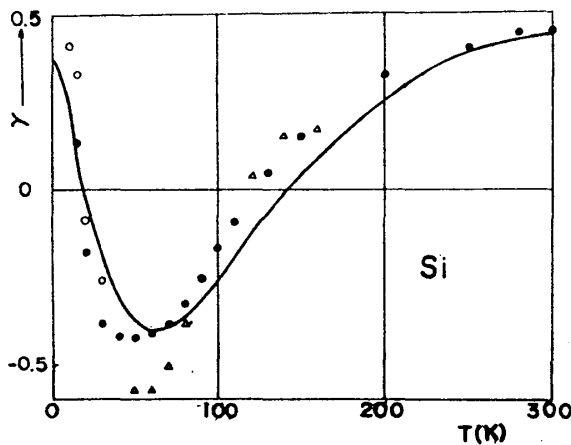


Fig. 7

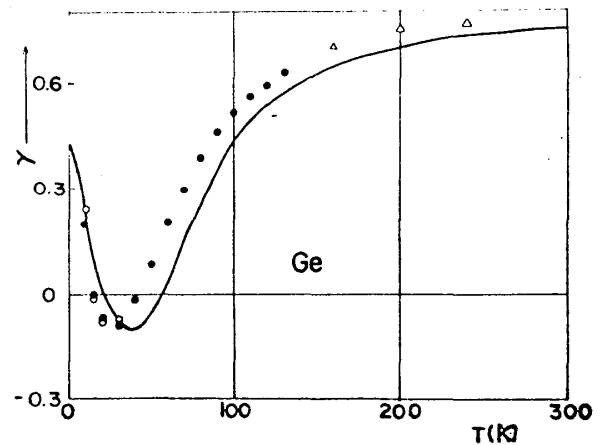


Fig. 8

この節の終わりに際して、この現象論的取扱いから推察される高圧下での格子振動スペクトルについて考察する。Weinstein と Piermarini²¹⁾ は、Si と GaP のラマンスペクトルへの圧力効果を 135 kbar まで調べ、フォノン振動数の圧力 2 次微係数 $d^2\omega_i/dp^2$ は非常に小さいことを見出した。この事実、(19) 式の関係式を圧力 Δp 下での振動数の変化 $\Delta\omega_i$ を評価する際に用いてよいことを示している。則ち、

$$\Delta\omega_i \simeq \omega_i r_i \frac{\Delta p}{B_T} \quad (22)$$

このような手続で求められた Si 及び Ge の共有結合—金属結合転移圧力 (第 2 節で用いたと同じ実験値) でのフォノン分散曲線を各々 Fig. 9 及び Fig. 10 の実線で示す。図中の破線は、大気圧下での中性子散乱から得られた実験値を滑らかに結んだものであり、又、点は Table I の実験値に対して評価されたものである。このような現象論的方法で求められた高圧下でのフォノン分散曲線は、第一原理から求められたものと比較して、ゾーン境界付近での TA フォノ

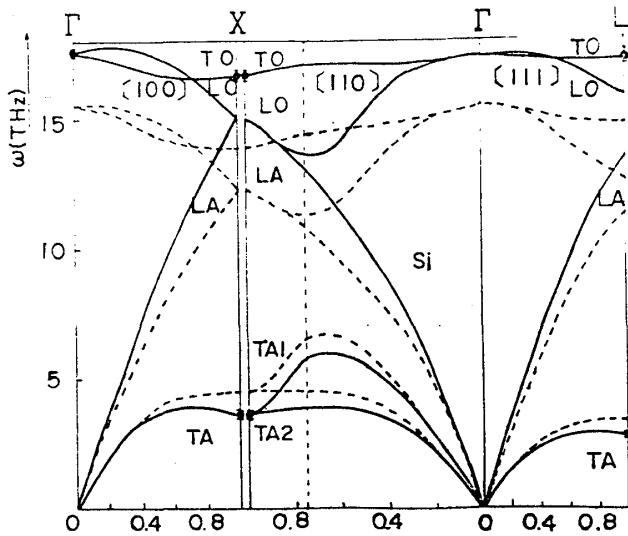


Fig. 9

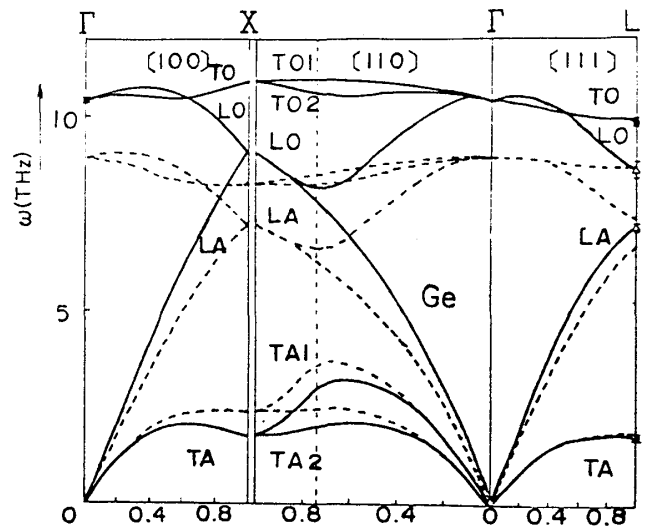


Fig. 10

ンの軟化と光学フォノン振動数の大きなずれという共通の特徴を示しており、格子振動への圧力効果の定量的評価の上では非常に有効である。より低い対称性と複雑な単位構造をもつジnakブレンド型Ⅲ－Ⅴ、Ⅱ－Ⅵ族半導体化合物の格子振動への第一原理からの取組みは、定量的評価の点ではかなりの困難を抱えているので、この現象論的モデルの適用が期待される。

参 考 文 献

- 1) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 12 (1975) and Vol. 13 (1977); Thermal Expansion (IFI/Plenum, New York).
- 2) J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett. 27, 1197 (1971).
- 3) A. Bienenstock, Phil. Mag. 9, 755 (1964).
- 4) G. Dolling and R.A. Cowley, Proc. Roy. Soc. A 88, 463 (1966).
- 5) L.N. Yasilev, Yu.A. Logachev, V.Ya. Moizhes and M.S. Yurev, Soviet Phys. — Solid State — 13, 363 (1971).
- 6) H. Jex, Phys. Stat. Sol. (b) 45, 343 (1971).
- 7) D. Gerlich, J. Phys. Chem. Solids 35, 1026 (1974).
- 8) I. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. 39, 1282 (1975).
- 9) J.C. Phillips, Phys. Rev. 166, 832 (1968).
- 10) T. Soma and A. Morita, J. Phys. Soc. Jpn. 32, 38 (1972).
- 11) T. Soma, J. Phys. Soc. Jpn. 36, 1301 (1974).
- 12) T. Soma, Phys. Stat. Sol. (b) 86, 263 (1978).

- 13) T. Soma, Phys. Stat. Sol. (b) **87**, 345 (1978).
- 14) G.A. Slack and S.F. Bartram, J. Appl. Phys. **46**, 89 (1975).
- 15) Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor and T.Y.R. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol. **5** (1970); Specific Heat (IFI/Plenum, New York).
- 16) G.J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- 17) H.G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **41**, 1667 (1970).
- 18) T. Soma, Phys. Stat. Sol. (b) **92**, K51 (1979).
- 19) R.T. Payne, Phys. Rev. Lett. **13**, 53 (1964).
- 20) W. Richter, J.B. Renucci and M. Cardona, Solid State Commun. **16**, 131 (1975).
- 21) B.A. Weinstein and G.J. Piermarini, Phys. Rev. B **12**, 1172 (1975).
- 22) H.J. McSkimin and P. Andreatch, J. Appl. Phys. **35**, 2161 (1964).
- 23) H. Palevsky, D.J. Hughes, W. Kley and E. Tunkels, Phys. Rev. Lett. **2**, 258 (1959).
- 24) G. Dolling, Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids (IAEA, Viena, 1963) Vol. **II**, P. 37–48; Inelastic Scattering of Neutrons (IAEA, Viena, 1965) Vol. **I**, P. 249–259.
- 25) G. Nilsson and G. Nelin, Phys. Rev. B **3**, 364 (1971); **5**, 3151 (1972); **6**, 3777 (1972).